

Silber, Vanadium und ein Promotormetall enthaltendes Multimetalloxid und dessen Verwendung

IAP20 Rec'd PCT/PTO 25 JAN 2006

### Beschreibung

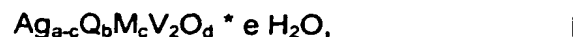
Die Erfindung betrifft ein Silber, Vanadium und ein Promotormetall enthaltendes Multimetalloxid, dessen Verwendung zur Herstellung von Präkatalysatoren und Katalysatoren zur Gasphasenpartialoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen, die so erhaltenen (Prä)katalysatoren und ein Verfahren zur Herstellung von Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden unter Verwendung der Katalysatoren.

Bekanntermaßen wird eine Vielzahl von Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden technisch durch die katalytische Gasphasenoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Benzol, o-, m- oder p-Xylol, Naphthalin, Toluol oder Durol (1,2,4,5-Tetramethylbenzol) in Festbettreaktoren, vorzugsweise Rohrbündelreaktoren, hergestellt. Dabei werden je nach Ausgangsmaterial beispielsweise Benzaldehyd, Benzoesäure, Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure oder Pyromellithsäureanhydrid gewonnen. Dazu wird im Allgemeinen ein Gemisch aus einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas, beispielsweise Luft und das zu oxidierende Ausgangsmaterial durch eine Vielzahl in einem Reaktor angeordneter Rohre geleitet, in denen sich eine Schüttung mindestens eines Katalysators befindet.

In der WO 00/27753 und der WO 01/85337 werden Silber- und Vanadiumoxid enthaltende Multimetalloxide und deren Verwendung für die partielle Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen beschrieben.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, die mit diesen Katalysatoren erreichten Ausbeuten ohne Beeinträchtigung der Selektivitäten zu verbessern.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch Multimetalloxide der allgemeinen Formel I gelöst,



worin

a einen Wert von 0,3 bis 1,9 hat,

Q für ein unter P, As, Sb und/oder Bi ausgewähltes Element steht,

- b einen Wert von 0 bis 0,3 hat,
- M für ein unter Nb, Ce, W, Mn, Ta, Pd, Pt, Ru und/oder Rh ausgewähltes Metall steht,
- c einen Wert von 0,001 bis 0,5 hat, mit der Maßgabe, dass  $(a-c) \geq 0,1$  ist,
- d eine Zahl, die sich durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in der Formel I bestimmt, bedeutet und
- e einen Wert von 0 bis 20 hat.

Die Erfindung betrifft außerdem einen Präkatalysator, der in einen Katalysator zur Gasphasenpartialoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen umwandelbar ist und aus einem inerten nicht-porösen Träger und wenigstens einer darauf aufgetragenen Schicht besteht, die ein oben definiertes Multimetalloxid umfasst.

Die Erfindung betrifft außerdem einen Katalysator zur Gasphasenpartialoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen, der aus einem inerten nicht-porösen Träger und wenigstens einer darauf aufgetragenen Schicht besteht, die als katalytisch aktive Masse eine Silber-Vanadiumoxid-Bronze umfasst, die wenigstens ein aus der Gruppe Nb, Ce, W, Mn, Ta, Pd, Pt, Ru und/oder Rh ausgewähltes Metall M enthält, und worin das Ag : V-Atomverhältnis 0,15 bis 0,95 und das M : V-Atomverhältnis 0,0005 bis 0,25, vorzugsweise 0,001 bis 0,15, beträgt.

Die Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Herstellung von Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden, bei dem man einen gasförmigen Strom, der einen aromatischen Kohlenwasserstoff und ein molekulares Sauerstoff enthaltendes Gas umfasst, bei erhöhter Temperatur mit einem vorstehend definierten Katalysator in Kontakt bringt.

Vorzugsweise liegt das erfindungsgemäße Multimetalloxid in einer Kristallstruktur, deren Pulverröntgendiagramm durch Beugungsreflexe bei den Netzebenenabständen  $d$   $15,23 \pm 0,6$ ,  $12,16 \pm 0,4$ ,  $10,68 \pm 0,3$ ,  $3,41 \pm 0,04$ ,  $3,09 \pm 0,04$ ,  $3,02 \pm 0,04$ ,  $2,36 \pm 0,04$  und  $1,80 \pm 0,04$  Å gekennzeichnet ist.

Die Angabe der Röntgenbeugungsreflexe erfolgt in dieser Anmeldung in Form der von der Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung unabhängigen Netzebenenabstände  $d[\text{Å}]$ , die sich aus dem gemessenen Beugungswinkel mittels der Bragg'schen Gleichung errechnen lassen.

Im Multimetalloxid der Formel I hat die Variable a vorzugsweise einen Wert von 0,5 bis 1,0 und besonders bevorzugt 0,6 bis 0,9, der Wert der Variablen b beträgt vorzugsweise 0 bis 0,1, und der Wert der Variablen c beträgt vorzugsweise 0,005 bis 0,2, insbesondere 0,01 bis 0,1.

Die Zahl d bestimmt sich aus der Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente im Multimetalloxid der Formel I. Die Zahl e, die ein Maß für den Wassergehalt ist, beträgt vorzugsweise 0 bis 5.

Die spezifische Oberfläche nach BET, gemessen gemäß DIN 66 131, die auf den "Recommendations 1984" der IUPAC International Union of Pure and Applied Chemistry (s. Pure & Appl. Chem. 57, 603 (1985)) basiert, beträgt in der Regel mehr als 1 m<sup>2</sup>/g, bevorzugt 3 bis 250 m<sup>2</sup>/g, insbesondere 10 bis 250 m<sup>2</sup>/g und besonders bevorzugt 20 bis 80 m<sup>2</sup>/g.

Als Metalle M sind Nb, Ce, W, Mn und Ta, insbesondere Ce und Mn, bevorzugt, wovon Ce am meisten bevorzugt ist.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Multimetalloxide wird im Allgemeinen eine Suspension von Vanadiumpentoxid (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) mit der Lösung einer Silberverbindung und einer Lösung einer Verbindung der Metallkomponente M sowie gegebenenfalls der Lösung einer Verbindung von Q erhitzt. Als Lösungsmittel für diese Umsetzung können polare organische Lösungsmittel, wie Polyole, Polyether oder Amine, z. B. Pyridin, dienen, bevorzugt wird als Lösungsmittel Wasser verwendet. Als Silbersalz wird bevorzugt Silbernitrat verwendet, die Verwendung anderer löslicher Silbersalze, z. B. Silberacetat, Silberperchlorat oder Silberfluorid ist ebenfalls möglich.

Sofern mitverwendet, können das oder die Elemente Q aus der Gruppe P, As, Sb und/oder Bi in elementarer Form oder als Oxide oder Hydroxide eingesetzt werden. Vorzugsweise werden sie jedoch in Form ihrer löslichen Verbindungen, vor allem ihrer organischen oder anorganischen wasserlöslichen Verbindungen eingesetzt. Besonders bevorzugt sind hierunter die anorganischen wasserlöslichen Verbindungen, vor allem die Alkali- und Ammoniumsalze und insbesondere die teilneutralisierten oder freien Säuren dieser Elemente wie Phosphorsäure, Arsenwasserstoffsäure, Antimonwasserstoffsäure, die Ammoniumhydrogenphosphate, -arsenate, -antimonate und -bismutate und die Alkalihydrogenphosphate, -arsenate, -antimonate und -bismutate. Ganz besonders bevorzugt verwendet man als Element Q Phosphor für sich allein, insbesondere in Form von Phosphorsäure, phosphoriger Säure, hypophosphoriger Säure, Ammoniumphosphat oder Phosphorsäureester und vor allem als Ammoniumdihydrogenphosphat.

Als Salze der Metallkomponente M werden in der Regel solche gewählt, die im verwendeten Lösungsmittel löslich sind. Wird Wasser als Lösungsmittel bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Multimetalloxide verwendet, können beispielsweise die Perchlorate oder Carboxylate, insbesondere die Acetate, der Metallkomponente M eingesetzt werden. Bevorzugt werden die Nitrate der betreffenden Metallkomponente M verwendet, insbesondere Cernitrat oder Mangannitrat.

Die Umsetzung des  $V_2O_5$  mit der Silberverbindung, der Verbindung der Metallkomponente M und gegebenenfalls Q kann im Allgemeinen bei Raumtemperatur oder bei erhöhter Temperatur durchgeführt werden. In der Regel wird die Umsetzung bei Temperaturen von 20 bis 375 °C, vorzugsweise bei 20 bis 100 °C und besonders bevorzugt bei 60 bis 100 °C vorgenommen. Liegt die Temperatur der Umsetzung oberhalb der Temperatur des Siedepunktes des verwendeten Lösungsmittels, wird die Umsetzung zweckmäßigerweise unter dem Eigendruck des Reaktionssystems in einem Druckgefäß ausgeführt. Vorzugsweise werden die Reaktionsbedingungen so gewählt, dass die Umsetzung bei Atmosphärendruck durchgeführt werden kann. Die Dauer dieser Umsetzung kann in Abhängigkeit von der Art der umgesetzten Ausgangsmaterialien und den angewandten Temperaturbedingungen 10 Minuten bis 3 Tage betragen. Eine Verlängerung der Reaktionszeit der Umsetzung, beispielsweise auf 5 Tage und mehr, ist möglich. In der Regel wird die Umsetzung des  $V_2O_5$  mit der Silberverbindung, der Verbindung der Metallkomponente M zum erfindungsgemäßen Multimetalloxid während eines Zeitraums von 6 bis 24 Stunden durchgeführt. Bei der Umsetzung verändert sich die orangerote Farbe der  $V_2O_5$ -Suspension und es bildet sich die neue Verbindung in Form einer dunkelbraunen Suspension.

Je nach der gewünschten chemischen Zusammensetzung des Multimetalloxids der Formel I werden zu dessen Herstellung die sich aus a und c von Formel I ergebenden Mengen von  $V_2O_5$ , Silberverbindung sowie der Verbindung der Metallkomponente M miteinander umgesetzt. So wird im Allgemeinen die Silberverbindung mit dem Vanadiumpentoxid in einem Mengenverhältnis umgesetzt, das einem Atomverhältnis Ag : V von 0,15 bis 0,95, vorzugsweise von 0,25 bis 0,5 entspricht, entsprechend einem Wert für a in Formel I von 0,3 bis 1,9 bzw. 0,5 bis 1,0. Besonders bevorzugt wird die Silberverbindung bezüglich des Vanadiumpentoxids in einer Menge zugesetzt, die einem Atomverhältnis Ag : V von 0,3 bis 0,45 entspricht, entsprechend einem Wert für a in Formel I von 0,6 bis 0,9. Die Verbindung der Metallkomponente M wird im Allgemeinen in einer Menge von 0,0005 bis 0,25, vorzugsweise 0,001 bis 0,1, bezogen auf  $V_2O_5$ , eingesetzt. Nach beendeter Umsetzung wird dabei das erfindungsgemäße Multimetalloxid mit faserförmiger Kristallmorphologie erhalten.

Das so gebildete erfindungsgemäße Multimetalloxid kann aus der Reaktionsmischung isoliert und bis zur weiteren Verwendung gelagert werden. Die Isolierung des Multime-

talloxids kann z. B. durch Abfiltrieren der Suspension und Trocknen des erhaltenen Feststoffs erfolgen, wobei die Trocknung sowohl in herkömmlichen Trocknern, aber auch z. B. in Gefriertrocknern durchgeführt werden kann. Besonders vorteilhaft wird die Trocknung der erhaltenen Multimetalloxid-Suspension mittels Sprühtrocknung durchgeführt. Es kann vorteilhaft sein, das bei der Umsetzung erhaltene Multimetalloxid vor dessen Trocknung salzfrei zu waschen. Die Sprühtrocknung wird im Allgemeinen unter Atmosphärendruck oder vermindertem Druck vorgenommen. Je nach angewandtem Druck und verwendetem Lösungsmittel bestimmt sich die Eingangstemperatur des Trocknungsgases – im Allgemeinen wird als solches Luft verwendet, es können aber selbstverständlich auch andere Trocknungsgase wie Stickstoff oder Argon, benutzt werden. Die Eingangstemperatur des Trocknungsgases in den Sprühtrockner wird vorteilhaft so gewählt, dass die Ausgangstemperatur des durch Verdampfung des Lösungsmittels abgekühlten Trocknungsgases 200 °C für einen längeren Zeitraum nicht übersteigt. In der Regel wird die Ausgangstemperatur des Trocknungsgases auf 50 bis 150 °C, vorzugsweise 100 bis 140 °C eingestellt. Falls eine Lagerung des Multimetalloxids nicht beabsichtigt ist, kann die erhaltene Multimetalloxid-Suspension auch ohne vorherige Isolierung und Trocknung des Multimetalloxids der weiteren Verwendung zugeführt werden, beispielsweise zur Herstellung der erfindungsgemäßen Präkatalysatoren durch Beschichtung.

Die erfindungsgemäßen Multimetalloxide werden als Vorläuferverbindung zur Herstellung der katalytisch aktiven Masse von Katalysatoren, wie sie zur Gasphasenoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas eingesetzt werden, verwendet.

Auch wenn die erfindungsgemäßen Multimetalloxide vorzugsweise für die Herstellung so genannter Schalenkatalysatoren eingesetzt werden, können sie auch als Vorläuferverbindung zur Herstellung herkömmlicher Trägerkatalysatoren oder von Vollkatalysatoren, also Katalysatoren die kein Trägermaterial enthalten, verwendet werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren zur partiellen Oxidation aromatischer Kohlenwasserstoffe zu Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden aus den erfindungsgemäßen Multimetalloxiden erfolgt zweckmäßigerweise über die Stufe eines so genannten "Präkatalysators", der als solcher gelagert und gehandelt werden kann und aus dem der aktive Katalysator entweder durch thermische Behandlung hergestellt oder in situ im Oxidationsreaktor unter den Bedingungen der Oxidationsreaktion erzeugt werden kann. Bei dem Präkatalysator handelt es sich somit um eine Vorstufe des Katalysators, der aus einem inerten nicht-porösen Trägermaterial und wenigstens einer darauf schalenförmig aufgetragenen Schicht besteht, wobei diese Schicht vorzugsweise 30 bis 100 Gew.-%, insbesondere 50 bis 100 Gew.-%,

bezogen auf das Gesamtgewicht dieser Schicht, eines Multimetalloxids gemäß Formel I enthalten. Besonders bevorzugt besteht die Schicht vollständig aus einem Multimetalloxid gemäß Formel I. Enthält die katalytisch aktive Schicht außer dem Multimetalloxid gemäß Formel I noch weitere Komponenten, können dies z. B. Inertmaterialien, wie Siliciumcarbid oder Steatit, oder aber auch sonstige bekannte Katalysatoren zur Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden auf Vanadiumoxid/Anatas-Basis sein. Vorzugsweise enthält der Präkatalysator 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Präkatalysators, Multimetalloxid.

Als inertes nicht-poröses Trägermaterial für die erfindungsgemäßen Präkatalysatoren und Schalenkatalysatoren können praktisch alle Trägermaterialien des Standes der Technik, wie sie vorteilhaft bei der Herstellung von Schalenkatalysatoren für die Oxidation aromatischer Kohlenwasserstoffe zu Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden eingesetzt werden, Verwendung finden, beispielsweise Quarz ( $\text{SiO}_2$ ), Porzellan, Magnesiumoxid, Zinndioxid, Siliciumcarbid, Rutil, Tonerde ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Aluminiumsilikat, Steatit (Magnesiumsilikat), Zirkoniumsilikat, Cersilikat oder Mischungen dieser Trägermaterialien. Der Ausdruck "nicht-porös" ist dabei im Sinne von "bis auf technisch unwirksame Mengen an Poren nicht-porös" zu verstehen, da technisch unvermeidlich eine geringe Anzahl Poren im Trägermaterial, das idealerweise keine Poren enthalten sollte, vorhanden sein können. Als vorteilhafte Trägermaterialien sind insbesondere Steatit und Siliciumcarbid hervorzuheben. Die Form des Trägermaterials ist für die erfindungsgemäßen Präkatalysatoren und Schalenkatalysatoren im Allgemeinen nicht kritisch. Beispielsweise können Katalysatorträger in Form von Kugeln, Ringen, Tabletten, Spiralen, Röhren, Extrudaten oder Splitt verwendet werden. Die Dimensionen dieser Katalysatorträger entsprechen denen üblicherweise zur Herstellung von Schalenkatalysatoren für die Gasphasenpartialoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen verwendeten Katalysatorträgern. Wie erwähnt, können die vorstehend genannten Trägermaterialien in Pulverform auch der katalytisch aktiven Masse der erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren zugemischt werden.

Zur schalenförmigen Beschichtung des inertes Trägermaterials mit dem erfindungsgemäßen Multimetalloxid können im Prinzip bekannte Methoden des Standes der Technik angewandt werden. Beispielsweise kann die bei der Umsetzung des Vanadiumpentoxids mit einer Silberverbindung, einer Verbindung der Metallkomponente M und gegebenenfalls Q erhaltene Suspension gemäß den Verfahren von DE-A 16 92 938 und DE-A 17 69 998 in einer beheizten Dragiertrommel bei erhöhter Temperatur auf den aus inertem Trägermaterial bestehenden Katalysatorträger aufgesprüht werden, bis die gewünschte Menge an Multimetalloxid, bezogen auf das Gesamtgewicht des Präkatalysators erreicht ist. Anstelle von Dragiertrommeln können analog zu DE-A 21 06 796 auch Wirbelbettbeschichter, wie sie in DE-A 12 80 756 beschrieben sind,

zur schalenförmigen Aufbringung des erfindungsgemäßen Multimetalloxids auf den Katalysatorträger eingesetzt werden. Anstelle der erhaltenen Suspension des erfindungsgemäßen Multimetalloxids, kann, besonders bevorzugt, eine Aufschlämmung des nach Isolierung und Trocknung erhaltenen Pulvers des erfindungsgemäßen Multimetalloxids bei diesen Beschichtungsverfahren verwendet werden. Analog EP-A 744 214 können der Suspension des erfindungsgemäßen Multimetalloxids, wie sie bei dessen Herstellung entsteht, oder einer Aufschlämmung eines Pulvers des erfindungsgemäßen, getrockneten Multimetalloxids in Wasser, einem organischen Lösungsmittel, wie höheren Alkoholen, mehrwertigen Alkoholen, z. B. Ethylenglykol, 1,4-Butandiol oder Glycerin, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder cyclischen Harnstoffen, wie N,N'-Dimethylethylenharnstoff oder N,N'-Dimethylpropylenharnstoff, oder in Mischungen dieser organischen Lösungsmittel mit Wasser, organische Bindemittel, bevorzugt Copolymere, gelöst oder vorteilhaft in Form einer wässrigen Dispersion zugesetzt werden, wobei im Allgemeinen Bindemittelgehalte von 10 bis 20 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Suspension oder Aufschlämmung des erfindungsgemäßen Multimetalloxids angewandt werden. Geeignete Bindemittel sind z. B. Vinylacetat/Vinyllaurat-, Vinylacetat/Acrylat-, Styrol/Acrylat-, Vinylacetat/Maleat- oder Vinylacetat/Ethylen-Copolymere. Werden als Bindemittel organische Copolymer-Polyester, z. B. auf Basis von Acrylat/Dicarbonsäureanhydrid/Alkanolamin, in einer Lösung in einem organischen Lösungsmittel der Aufschlämmung des erfindungsgemäßen Multimetalloxids zugesetzt, kann analog zur Lehre der DE-A 198 23 262.4 der Gehalt an Bindemittel auf 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Suspension oder Aufschlämmung, verringert werden.

Bei der Beschichtung des Katalysatorträgers mit den erfindungsgemäßen Multimetalloxiden werden im Allgemeinen Beschichtungstemperaturen von 20 bis 500 °C angewandt, wobei die Beschichtung in der Beschichtungsapparatur unter Atmosphärendruck oder unter reduziertem Druck erfolgen kann. Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Präkatalysatoren wird die Beschichtung im Allgemeinen bei 0 °C bis 200 °C, vorzugsweise bei 20 bis 150 °C, insbesondere bei Raumtemperatur bis 100 °C durchgeführt. Bei der Beschichtung des Katalysatorträgers mit einer feuchten Suspension der erfindungsgemäßen Multimetalloxide kann es zweckmäßig sein, höhere Beschichtungstemperaturen, z. B. Temperaturen von 200 bis 500 °C, anzuwenden. Bei den vorstehend genannten tieferen Temperaturen kann bei Verwendung eines polymeren Bindemittels bei der Beschichtung ein Teil des Bindemittels in der auf dem Katalysatorträger aufgetragenen Schicht verbleiben.

Bei einer späteren Umwandlung des Präkatalysators in einen erfindungsgemäßen Schalenkatalysator durch thermische Behandlung bei Temperaturen über 200 bis 500 °C entweicht das Bindemittel durch thermische Zersetzung und/oder Verbrennung aus der aufgetragenen Schicht. Die Umwandlung des Präkatalysators in einen erfin-

dungsgemäßen Schalenkatalysator kann auch durch thermische Behandlung bei Temperaturen über 500 °C erfolgen, beispielsweise bei Temperaturen bis 650 °C, vorzugsweise wird die thermische Behandlung bei Temperaturen von über 200 bis 500 °C, insbesondere bei 300 bis 450 °C durchgeführt.

Oberhalb 200 °C, insbesondere bei Temperaturen von mehr als 300 °C, zersetzen sich die erfindungsgemäßen Multimetalloxide unter Ausbildung von katalytisch aktiven Silber–Vanadiumoxid–Bronzen.

Unter Silber–Vanadiumoxid–Bronzen werden Silber–Vanadiumoxid–Verbindungen mit einem atomaren Ag : V-Verhältnis von weniger als 1 verstanden. Es handelt sich im Allgemeinen um halbleitende oder metallisch leitfähige, oxidische Festkörper, die bevorzugt in Schicht- oder Tunnelstrukturen kristallisieren, wobei das Vanadium im  $[V_2O_5]$ -Wirtsgitter teilweise reduziert zu V(IV) vorliegt.

Bei entsprechend hohen Beschichtungstemperaturen kann bereits ein Teil der auf den Katalysatorträger aufgetragenen Multimetalloxide zu katalytisch aktiven Silber–Vanadiumoxid–Bronzen und/oder bezüglich ihrer Struktur kristallographisch nicht aufgeklärten Silber–Vanadiumoxid–Verbindungen, die in die genannten Silber–Vanadiumoxid–Bronzen umgewandelt werden können, zersetzt werden. Bei Beschichtungstemperaturen von 300 bis 500 °C läuft diese Zersetzung praktisch vollständig ab, so dass bei einer Beschichtung bei 300 bis 500 °C der erfindungsgemäße Schalenkatalysator ohne Durchlaufen der Vorstufe des Präkatalysators erhalten werden kann.

Die erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren werden bevorzugt aus den erfindungsgemäßen Präkatalysatoren hergestellt oder aus diesen Präkatalysatoren im Reaktor für die Oxidation der aromatischen Kohlenwasserstoffe in situ erzeugt.

Bei der thermischen Behandlung der erfindungsgemäßen Präkatalysatoren bei Temperaturen von über 200 bis 650 °C, vorzugsweise bei über 250 bis 500 °C, insbesondere bei 300 bis 450 °C, zersetzen sich die im Präkatalysator enthaltenen Multimetalloxide zu Silber–Vanadiumoxid–Bronzen. Diese Umwandlung der im Präkatalysator enthaltenen erfindungsgemäßen Multimetalloxide zu Silber–Vanadiumoxid–Bronzen findet insbesondere auch in situ im Reaktor zur Gasphasenpartialoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden, beispielsweise im Reaktor zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid aus o-Xylol und/oder Naphthalin, bei den dabei im Allgemeinen angewandten Temperaturen von 300 bis 450 °C statt, wenn man anstelle des erfindungsgemäßen Schalenkatalysators einen erfindungsgemäßen Präkatalysator bei dieser Umsetzung einsetzt. Bis zum Ende der Umwandlung des erfindungsgemäßen Multimetalloxyds zu den Silber–Vanadiumoxid–Bronzen ist dabei in der Regel ein steter Anstieg der Selektivität des

Schalenkatalysators zu beobachten. Die dabei entstehenden Silber–Vanadiumoxid–Bronzen sind somit ein katalytisch aktiver Bestandteil der katalytisch aktiven Schicht des erfindungsgemäßen Schalenkatalysators.

Die thermische Umwandlung der erfindungsgemäßen Multimetalloxide zu Silber–Vanadiumoxid–Bronzen verläuft über eine Reihe von Reduktions– und Oxidationsreaktionen, die im Einzelnen noch nicht verstanden sind.

Eine andere Möglichkeit zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Schalenkatalysators besteht in der thermischen Behandlung des erfindungsgemäßen Multimetalloxidpulvers bei Temperaturen von oberhalb 200 bis 650 °C und der Beschichtung des inert nicht–porösen Katalysatorträgers, gegebenenfalls unter Zusatz eines Bindemittels, mit der hierbei erhaltenen Silber–Vanadiumoxid–Bronze.

Besonders bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren allerdings aus den erfindungsgemäßen Präkatalysatoren einstufig oder gegebenenfalls, nach einer thermischen Behandlung im Zuge oder nach der Beschichtung des Katalysatorträgers, mehrstufig, insbesondere einstufig, jeweils in situ im Oxidationsreaktor unter den Bedingungen der Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden, erzeugt.

Die katalytisch aktive Schale des erfindungsgemäß hergestellten Schalenkatalysators enthält im Allgemeinen 30 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der katalytisch aktiven Schale, der so erzeugten Silber–Vanadiumoxid–Bronzen, wobei das Silber und das Vanadium in der katalytisch aktiven Schale im Allgemeinen in einem Atomverhältnis Ag : V von 0,15 bis 0,95, vorzugsweise von 0,25 bis 0,5 und besonders bevorzugt von 0,3 bis 0,45 vorliegen. Besonders bevorzugt besteht die katalytisch aktive Schicht der erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren vollständig aus den erfindungsgemäß erzeugten Silber–Vanadiumoxid–Bronzen. Enthält die katalytisch aktive Schicht oder Schichten außer den erfindungsgemäß erzeugten Silber–Vanadiumoxid–Bronzen noch weitere Komponenten, können dies z. B. Inertmaterialien des Standes der Technik, wie Siliciumcarbid oder Steatit, sein oder aber auch nicht–erfindungsgemäße Katalysatorverbindungen zur Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden z. B. auf Vanadiumpentoxid/Anatas–Basis, wie sie eingangs beispielhaft bei der Schilderung des Standes der Technik erwähnt wurden. Die Schichtdicke der die katalytisch aktiven Bestandteile enthaltenden Katalysatorschale beträgt im Allgemeinen 10 bis 250 µm. Dies gilt auch, falls die Katalysatorschale aus mehreren, nacheinander aufgetragenen Schichten besteht.

Die BET-Oberfläche der erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren beträgt im Allgemeinen 2 bis 100 m<sup>2</sup>/g, vorzugsweise 2 bis 40 m<sup>2</sup>/g und besonders bevorzugt 3 bis 20 m<sup>2</sup>/g.

Die erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren werden für die partielle Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden, insbesondere zur Gasphasenpartialoxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid oder von Toluol zu Benzoesäure und/oder Benzaldehyd, mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas verwendet. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können zu diesem Zweck alleine oder in Kombination mit anderen, unterschiedlich aktiven Katalysatoren, beispielsweise Katalysatoren des Standes der Technik auf Vanadiumoxid/Anatas-Basis, eingesetzt werden, wobei die unterschiedlichen Katalysatoren im Allgemeinen in separaten Katalysatorschüttungen, die in einem oder mehreren Katalysatorfestbetten angeordnet sein können, im Reaktor angeordnet werden.

Die erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren oder Präkatalysatoren werden hierzu in die Reaktionsrohre eines Röhrenreaktors gefüllt, die von außen, z. B. mittels einer Salzschnmelze, auf die Reaktionstemperatur thermostatisiert werden. Wird anstelle des erfindungsgemäßen Schalenkatalysators ein erfindungsgemäßer Präkatalysator eingesetzt, entsteht daraus unter den Temperaturbedingungen der partiellen Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden, insbesondere bei der Partialoxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid oder bei der Partialoxidation von Toluol zu Benzoesäure und Benzaldehyd, ein erfindungsgemäßer Schalenkatalysator. Über die so bereitete Katalysatorschüttung wird das Reaktionsgas bei Temperaturen von 100 bis 650 °C und vorzugsweise 250 bis 480 °C und bei einem Überdruck von im Allgemeinen 0,1 bis 2,5 bar, vorzugsweise von 0,3 bis 1,5 bar mit einer Raumgeschwindigkeit von im Allgemeinen 750 bis 5000 h<sup>-1</sup> geleitet.

Das dem Katalysator zugeführte Reaktionsgas wird im Allgemeinen durch Vermischen von einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas, das außer Sauerstoff noch geeignete Reaktionsmoderatoren und/oder Verdünnungsmittel, wie Wasserdampf, Kohlendioxid und/oder Stickstoff, enthalten kann, mit dem zu oxidierenden, aromatischen Kohlenwasserstoff erzeugt, wobei das molekulare Sauerstoff enthaltende Gas im Allgemeinen 1 bis 100 Vol.-%, vorzugsweise 2 bis 50 Vol.-% und besonders bevorzugt 10 bis 30 Vol.-% Sauerstoff, 0 bis 30 Vol.-%, vorzugsweise 0 bis 20 Vol.-% Wasserdampf sowie 0 bis 50 Vol.-%, vorzugsweise 0 bis 1 Vol.-% Kohlendioxid, Rest Stickstoff, enthalten kann. Zur Erzeugung des Reaktionsgases wird das molekulare Sauerstoff enthaltende Gas im Allgemeinen mit 30 bis 300 g je Nm<sup>3</sup>, bevorzugt mit 70 bis 150 g je Nm<sup>3</sup> Gas des zu oxidierenden aromatischen Kohlenwasserstoffs beschickt.

Besonders vorteilhaft wird als molekularen Sauerstoff enthaltendes Gas Luft verwendet

Vorteilhaft wird die Gasphasenpartialoxidation so durchgeführt, dass man zwei oder mehr Zonen, vorzugsweise zwei Zonen, der im Reaktionsrohr befindlichen Katalysatorschüttung auf unterschiedliche Reaktionstemperaturen thermostatisiert, wozu beispielsweise Reaktoren mit getrennten Salzbadern, wie sie in DE-A 22 01 528 oder DE-A 28 30 765 beschrieben sind, eingesetzt werden können. Wird die Umsetzung in zwei Reaktionszonen durchgeführt, wie in DE-A 40 13 051 beschrieben, wird im Allgemeinen die zum Gaseintritt des Reaktionsgases hin gelegene Reaktionszone, welche im Allgemeinen 30 bis 80 Vol.-% des gesamten Katalysatorvolumens umfasst, auf eine um 1 bis 20 °C, vorzugsweise um 1 bis 10 °C und insbesondere um 2 bis 8 °C höhere Reaktionstemperatur als die zum Gasaustritt hin gelegene Reaktionszone thermostatisiert. Eine solche Arbeitsweise wird als Zwei- oder Mehrzonenstrukturierung des Reaktors bezeichnet. Alternativ kann die Gasphasenoxidation auch ohne Aufteilung in Temperaturzonen bei einer einheitlichen Reaktionstemperatur durchgeführt werden.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens zur partiellen Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden, die sich besonders vorteilhaft für die Herstellung von Phthalsäureanhydrid aus o-Xylol und/oder Naphthalin erweist, wird der aromatische Kohlenwasserstoff zunächst an einer Schüttung des erfindungsgemäßen Schalenkatalysators unter Teilumsatz zu einem Reaktionsgemisch umgesetzt. Das erhaltene Reaktionsgemisch oder eine Fraktion davon kann man dann mit wenigstens einem weiteren Katalysator in Kontakt bringen, dessen katalytisch aktive Masse Vanadiumpentoxid und Anatas enthält.

Vorzugsweise leitet man den gasförmigen Strom nacheinander über ein Bett eines stromaufwärts gelegenen Katalysators und ein Bett eines stromabwärts gelegenen Katalysators leitet, wobei das Bett des stromaufwärts gelegenen Katalysators einen erfindungsgemäßen Katalysator enthält und das Bett des stromabwärts gelegenen Katalysators wenigstens einen Katalysator enthält, dessen katalytisch aktive Masse Vanadiumpentoxid und Anatas enthält. Im Allgemeinen enthält die katalytisch aktive Masse des stromabwärts gelegenen Katalysators 1 bis 40 Gew.-% Vanadiumoxid, berechnet als  $V_2O_5$ , 60 bis 99 Gew.-% Titandioxid, berechnet als  $TiO_2$ , bis zu 1 Gew.-% einer Cäsiumverbindung, berechnet als Cs, bis zu 1 Gew.-% einer Phosphorverbindung, berechnet als P, und bis zu 10 Gew.-% Antimonoxid, berechnet als  $Sb_2O_3$ . Mit Vorteil umfasst das Bett des stromabwärts gelegenen Katalysators wenigstens zwei Lagen von Katalysatoren, deren katalytisch aktive Masse unterschiedlichen Cs-Gehalt aufweist, wobei der Cs-Gehalt in Strömungsrichtung des gasförmigen Stroms abnimmt.

Im Fall der Herstellung von Phthalsäureanhydrid aus o-Xylol enthält das teilumgesetzte Reaktionsgemisch z. B. Phthalsäureanhydrid und andere Oxidationsprodukte, wie o-Tolylaldehyd, o-Tolylcarbonsäure und Phthalid, und nicht umgesetztes o-Xylol. Es kann dann weiterverarbeitet werden, indem entweder

- a) das o-Xylol vom Phthalsäureanhydrid und den anderen Oxidationsprodukten, die Intermediate auf dem Reaktionsweg von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid sind, abgetrennt und zurückgeführt wird und der Strom aus Phthalsäureanhydrid und Intermediaten einer oder mehreren weiteren Katalysatorschüttungen mit z. B. einem Schalenkatalysator auf Vanadiumoxid/Anatas-Basis zugeführt wird, wo die Intermediate selektiv zu Phthalsäureanhydrid oxidiert werden; oder indem
- b) das Produktgemisch ohne weitere Aufarbeitung, d. h. ohne o-Xylol-Abtrennung, über eine zweite oder gegebenenfalls über weitere Katalysatorschüttungen geleitet wird.

Durch diese Art der Reaktionsführung wird insgesamt eine deutlich höhere Phthalsäureanhydrid-Ausbeute erzielt als bei alleiniger Verwendung von Katalysatorsystemen auf Vanadiumoxid/Anatas-Basis, da die erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren o-Xylol und/oder Naphthalin wesentlich selektiver zu Phthalsäureanhydrid bzw. den vorstehend genannten Intermediaten oxidieren können.

Auf analoge Weise kann bei der Oxidation von Toluol zu Benzaldehyd und/oder Benzoesäure verfahren werden. Benzaldehyd findet beispielsweise als Aromastoff Verwendung.

## Beispiele

### A Katalysatoren

#### A.1 $\text{Ce}_{0,02}\text{Ag}_{0,71}\text{V}_2\text{O}_x$ (erfindungsgemäßer Katalysator)

In 7 l vollentsalztes Wasser von 60 °C wurden 102 g  $\text{V}_2\text{O}_5$  (= 0,56 Mol) unter Rühren zugegeben. Die Suspension wurde mit eine wässrigen Lösung von 4,94 g  $\text{CeNO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (= 0,011 Mol, Aldrich, Reinheit 99 %) versetzt. In die erhaltene orangefarbene Suspension wurde unter weiterem Rühren eine wässrige Lösung von 68 g  $\text{AgNO}_3$  (= 0,398 Mol) in 1 l Wasser zugegeben. Anschließend wurde die Temperatur der erhaltenen Suspension innerhalb von 2 Stunden auf 90 °C erhöht und bei dieser Temperatur die Mischung 24 Stunden gerührt. Danach wurde die erhaltene dunkelbraune Sus-

pension abgekühlt und sprühgetrocknet (Eingangstemperatur (Luft) = 350 °C, Ausgangstemperatur (Luft) = 110 °C).

Das erhaltene Pulver hatte eine spezifische Oberfläche nach BET von 61 m<sup>2</sup>/g. Vom erhaltenen Pulver wurde ein Pulverröntgendiagramm mit Hilfe eines Diffraktometers D 5000 der Firma Siemens unter Anwendung von Cu-K $\alpha$ -Strahlung (40 kV, 30 mA) aufgenommen. Das Diffraktometer war mit einem automatischen Primär- und Sekundärblendensystem sowie einem Sekundär-Monochromator und Szintillationsdetektor ausgestattet. Aus dem Pulverröntgendiagramm wurden die folgenden Netzebenenabstände d [Å] mit den dazugehörigen relativen Intensitäten I<sub>rel</sub> [%] erhalten: 15,04 (11,9), 11,99 (8,5), 10,66 (15,1), 5,05 (12,5), 4,35 (23), 3,85 (16,9), 3,41 (62,6), 3,09 (55,1), 3,02 (100), 2,58 (23,8), 2,48 (27,7), 2,42 (25,1), 2,36 (34,2), 2,04 (26,4), 1,93 (33,2), 1,80 (35,1), 1,55 (37,8).

#### A.2 Mn<sub>0,02</sub>Ag<sub>0,71</sub>V<sub>2</sub>O<sub>x</sub> (erfindungsgemäßer Katalysator)

In 7 l vollentsalztes Wasser von 60 °C wurden 102 g V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (= 0,56 Mol) unter Rühren zugegeben. Die Suspension wurde mit einer wässrigen Lösung von 2,76 g Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> \* 4 H<sub>2</sub>O (= 0,011 Mol, Chempur, Reinheit 98,5 %) versetzt. In die erhaltene orangefarbene Suspension wurde unter weiterem Rühren eine wässrige Lösung von 68 g AgNO<sub>3</sub> (= 0,398 Mol) in 1 l Wasser zugegeben. Anschließend wurde die Temperatur der erhaltenen Suspension innerhalb von 2 Stunden auf 90 °C erhöht und bei dieser Temperatur die Mischung 24 Stunden gerührt. Danach wurde die erhaltene dunkelbraune Suspension abgekühlt und sprühgetrocknet (Eingangstemperatur (Luft) = 350 °C, Ausgangstemperatur (Luft) = 110 °C).

Das erhaltene Pulver hatte eine spezifische Oberfläche nach BET von 58 m<sup>2</sup>/g. Vom erhaltenen Pulver wurde ein Pulverröntgendiagramm aufgenommen. Aus dem Pulverröntgendiagramm wurden die folgenden Netzebenenabstände d [Å] mit den dazugehörigen relativen Intensitäten I<sub>rel</sub> [%] erhalten: 15,09 (6,8), 11,98 (5,7), 10,61 (9,4), 4,36 (16,8), 3,84 (14,7), 3,40 (81,7), 3,09 (61,1), 3,01 (100), 2,58 (26,4), 2,47 (27,9), 2,41 (21,6), 2,36 (37,8), 2,04 (32,2), 1,93 (28,9), 1,80 (42,2), 1,55 (43,4).

#### A.3 Ag<sub>0,73</sub>V<sub>2</sub>O<sub>x</sub> (Vergleichskatalysator)

In 7 l vollentsalztes Wasser von 60 °C wurden 102 g V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (= 0,56 Mol) unter Rühren zugegeben. In die erhaltene orangefarbene Suspension wurde unter weiterem Rühren eine wässrige Lösung von 69,5 g AgNO<sub>3</sub> (= 0,409 Mol) in 1 l Wasser zugegeben. Anschließend wurde die Temperatur der erhaltenen Suspension innerhalb von 2 Stunden auf 90 °C erhöht und bei dieser Temperatur die Mischung 24 Stunden gerührt. Danach wurde die erhaltene dunkelbraune Suspension abgekühlt und sprühgetrocknet (Ein-

gangstemperatur (Luft) = 350 °C, Ausgangstemperatur (Luft) = 110 °C). Das erhaltene Pulver hatte eine spezifische Oberfläche nach BET von 56 m<sup>2</sup>/g.

Für das nachstehende Beispiel B.1 wurden die so hergestellten Pulver wie folgt auf Magnesiumsilikat-Kugeln aufgebracht: 300 g Steatit-Kugeln mit einem Durchmesser von 3,5 bis 4 mm wurden in einer Dragiertrommel bei 20 °C während 20 min mit 40 g des Pulvers und 4,4 g Oxalsäure unter Zusatz von 35,3 g eines 60 Gew.-% Wasser und 40 Gew.-% Glycerin enthaltenden Gemisches beschichtet und anschließend getrocknet. Das Gewicht der so aufgetragenen katalytisch aktiven Masse, bestimmt an einer Probe des erhaltenen Präkatalysators, betrug nach einstündiger Wärmebehandlung bei 400 °C 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des fertigen Katalysators.

Für die Beispiele B.2 bis B.4 wurden die Pulver wie folgt auf Magnesiumsilikat-Ringe aufgebracht: 350 g Steatit-Ringe mit einem äußeren Durchmesser von 7 mm, einer Länge von 3 mm und einer Wandstärke von 1,5 mm wurden in einer Dragiertrommel bei 20 °C während 20 min mit 84,4 g des Pulvers und 9,4 g Oxalsäure unter Zusatz von 66,7 g eines 60 Gew.-% Wasser und 40 Gew.-% Glycerin enthaltenden Gemisches beschichtet und anschließend getrocknet. Das Gewicht der so aufgetragenen katalytisch aktiven Masse, bestimmt an einer Probe des erhaltenen Präkatalysators, betrug nach einstündiger Wärmebehandlung bei 450 °C 18 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des fertigen Katalysators.

#### A.4 Referenzkatalysator (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>-Zweilagenkatalysator)

1400 g Steatit (Magnesiumsilikat) Ringe mit einem äußeren Durchmesser von 8 mm, einer Länge von 6 mm und einer Wandstärke von 1,6 mm wurden in einer Dragiertrommel auf 160 °C erhitzt und zusammen mit 13,8 g eines organischen Binders, bestehend aus einem Copolymer von Acrylsäure/Maleinsäure (Gewichtsverhältnis 75:25), mit einer Suspension aus 466 g Anatas mit einer BET-Oberfläche von 21 m<sup>2</sup>/g, 67,2 g Vanadyloxalat, 14,4 g Antimontrioxid, 3,15 g Ammoniumhydrogenphosphat, 2,87 g Cäsiumsulfat, 721 g Wasser und 149 g Formamid besprüht. Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse bestand im Mittel aus 0,16 Gew.-% Phosphor (berechnet als P), 7,5 Gew.-% Vanadium (berechnet als V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), 3,2 Gew.-% Antimon (berechnet als Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 0,40 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cs) und 88,74 Gew.-% Titandioxid.

Der so erhaltene Schalenkatalysator wurde in einer Dragiertrommel auf 160 °C erhitzt und zusammen mit 14 g eines organischen Binders, bestehend aus einem Copolymer von Acrylsäure/Maleinsäure (Gewichtsverhältnis 75:25), mit einer Suspension aus 502 g Anatas mit einer BET-Oberfläche von 21 m<sup>2</sup>/g, 35,8 g Vanadyloxalat, 2,87 g Cäsium-

sulfat, 720 g Wasser und 198 g Formamid besprüht. Die auf diese Weise aufgebrauchte katalytisch aktive Masse bestand im Mittel aus 4,0 Gew.-% Vanadium (berechnet als  $V_2O_5$ ), 0,4 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cs) und 88,8 Gew.-% Titandioxid. Das Gewicht der aufgetragenen Schichten betrug 9,3 Gew.-% des Gesamtgewichts des fertigen Katalysators.

#### A.5 Referenzkatalysator ( $V_2O_5/TiO_2$ -Katalysator)

1400 g Steatit (Magnesiumsilikat) Ringe mit einem äußeren Durchmesser von 8 mm, einer Länge von 6 mm und einer Wandstärke von 1,6 mm wurden in einer Dragier-trommel auf 160 °C erhitzt und mit einer Suspension aus 468 g Anatas mit einer BET-Oberfläche von 21 m<sup>2</sup>/g, 67,2 g Vanadyloxalat, 16,8 g Antimontrioxid, 2,95 g Ammoniumhydrogenphosphat, 0,72 g Cäsiumsulfat, 719 g Wasser und 150 g Formamid besprüht, bis das Gewicht der auf getragenen Schicht 10,5 % des Gesamtgewichts des fertigen Katalysators betrug (nach einstündiger Wärmebehandlung bei 450 °C). Die auf diese Weise aufgebrauchte katalytisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, bestand im Mittel aus 0,15 Gew.-% Phosphor (berechnet als P), 7,5 Gew.-% Vanadium (berechnet als  $V_2O_5$ ), 3,2 Gew.-% Antimon (berechnet als  $Sb_2O_3$ ), 0,1 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cs) und 89,05 Gew.-% Titandioxid.

### B Oxidationen

#### B.1 Herstellung von Phthalsäureanhydrid mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren gemäß Beispiel A.1 und A.2 und dem Vergleichskatalysator gemäß Beispiel A.3

In ein 80 cm langes Eisenrohr mit einer lichten Weite von 16 mm wurden die Katalysatoren A.1, A.2 bzw. A.3 (beschichtete Steatit-Kugeln) bis zu einer Bettlänge von 66 cm eingefüllt. Das Eisenrohr war zur Temperaturregelung mit einem Elektroheizmantel umgeben. Durch das Rohr wurden stündlich von oben nach unten 360 NI-Luft mit einer Beladung an 98,5 gew.-%igem o-Xylol von 60 g o-Xylol/Nm<sup>3</sup> Luft geleitet. In der nachstehenden Tabelle sind die erhaltenen Ergebnisse zusammengefasst.

Tabelle

Katalysator	Zusammensetzung der Aktivmasse	Reaktions-temperatur (°C)	Umsatz (%)	CO <sub>x</sub> -Selektivität <sup>1)</sup> (%)
Katalysator gemäß Beispiel A.1	Ce <sub>0,02</sub> Ag <sub>0,71</sub> V <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	350	58	11

Katalysator gemäß Beispiel A.2	$\text{Mn}_{0,02}\text{Ag}_{0,71}\text{V}_2\text{O}_x$	350	48	13
Vergleichskatalysator gemäß Beispiel A.3	$\text{Ag}_{0,73}\text{V}_2\text{O}_x$	350	37	10

- 1) "CO<sub>x</sub>-Selektivität" entspricht dem Anteil des zu Verbrennungsprodukten (CO, CO<sub>2</sub>) umgesetzten o-Xylols; die Restselektivität auf 100 % entspricht dem Anteil des zu dem Wertprodukt Phthalsäureanhydrid und den Zwischenprodukten o-Tolylaldehyd, o-Tolylsäure und Phthalid sowie Nebenprodukten wie Maleinsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid und Benzoesäure umgesetzten o-Xylols

An einer Ausbauprobe des Katalysators A.1 wurde eine BET-Oberfläche der Aktivmasse von 6,7 m<sup>2</sup>/g und eine Vanadium-Oxidationsstufe von 4,63 ermittelt. Aus dem Pulverröntgendiagramm wurden die folgenden Netzebenenabstände d [Å] mit den dazugehörigen relativen Intensitäten I<sub>rel</sub> [%] erhalten: 4,85 (9,8), 3,50 (14,8), 3,25 (39,9), 2,93 (100), 2,78 (36,2), 2,55 (35,3), 2,43 (18,6), 1,97 (15,2), 1,95 (28,1), 1,86 (16,5), 1,83 (37,5), 1,52 (23,5).

B.2 Herstellung von Phthalsäureanhydrid mit einer Kombination des Vergleichskatalysators gemäß Beispiel A.3 und den Referenzkatalysatoren A.4 und A.5 in einem Rohr

Von unten nach oben wurden jeweils 0,80 m des Katalysators A.5, 1,40 m des Katalysators A.4 und anschließend 0,80 m des Präkatalysators A.3 (beschichtete Steatit-Ringe) in ein 3,85 m langes Eisenrohr mit einer lichten Weite von 25 mm eingefüllt. Das Eisenrohr war zur Temperaturregelung von einer Salzschnmelze umgeben. Durch das Rohr wurden stündlich von oben nach unten 4,0 Nm<sup>3</sup> Luft mit einer Beladung an 98,5 gew.-%igem o-Xylol von 80 g o-Xylol/Nm<sup>3</sup> Luft geleitet. Dabei wurde bei einer Salzbadtemperatur von 353 bis 360 °C eine durchschnittliche PSA-Ausbeute von 115,5 Gew.-% erreicht (Ausbeute bedeutet das erhaltene Phthalsäureanhydrid in Gewichtsprozent, bezogen auf 100%iges o-Xylol). Der Umsatz betrug mehr als 99,94 %, der Rest-Phthalid-Gehalt am Reaktorausgang lag bei weniger als 0,35 Gew.-%.

B.3 Herstellung von Phthalsäureanhydrid mit einer Kombination des erfindungsgemäßen Katalysators gemäß Beispiel A.1 und den Referenzkatalysatoren A.4 und A.5 in einem Rohr

Beispiel B.2 wurde wiederholt, wobei jedoch jeweils 0,80 m des Katalysators A.5, 1,40 m des Katalysators A.4 und anschließend 0,80 m des Präkatalysators A.1 einge-

füllt wurden. Es wurde eine durchschnittliche PSA-Ausbeute von 117,2 Gew.-% erreicht.

**B.4** Herstellung von Phthalsäureanhydrid mit einer Kombination des erfindungsgemäßen Katalysators gemäß Beispiel A.2 und den Referenzkatalysatoren A.4 und A.5 in einem Rohr

Beispiel B.3 wurde wiederholt, wobei jedoch jeweils 0,90 m des Katalysators A.5, 1,60 m des Katalysators A.4 und anschließend 0,50 m des Präkatalysators A.1 eingefüllt wurden. Es wurde eine durchschnittliche PSA-Ausbeute von 116,7 Gew.-% erreicht. Der Umsatz betrug mehr als 99,94 %, der Rest-Phthalid-Gehalt am Reaktorausgang lag bei weniger als 0,35 Gew.-%. Dieses Beispiel zeigt, dass bei Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren hohe PSA-Ausbeuten auch mit einer gegenüber dem Beispiel B.1 deutlich verkürzten Bettlänge des Silber-Vanadiumoxid-Katalysators erreicht werden können.

## Patentansprüche

1. Multimetalloxid der allgemeinen Formel I



worin

- a einen Wert von 0,3 bis 1,9 hat,
  - Q für ein unter P, As, Sb und/oder Bi ausgewähltes Element steht,
  - b einen Wert von 0 bis 0,3 hat,
  - M für ein unter Nb, Ce, W, Mn, Ta, Pd, Pt, Ru und/oder Rh ist ausgewähltes Metall steht,
  - c einen Wert von 0,001 bis 0,5 hat, mit der Maßgabe, dass  $(a-c) \geq 0,1$  ist,
  - d eine Zahl, die sich durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in der Formel I bestimmt, bedeutet und
  - e einen Wert von 0 bis 20 hat.
2. Multimetalloxid nach Anspruch 1, in dem
- b den Wert 0 hat, und
  - c einen Wert von 0,01 bis 0,1 hat.
3. Multimetalloxid nach Anspruch 1 oder 2, das in einer Kristallstruktur vorliegt, deren Pulverröntgendiagramm durch Beugungsreflexe bei den Netzebenenabständen  $d$   $15,23 \pm 0,6$ ,  $12,16 \pm 0,4$ ,  $10,68 \pm 0,3$ ,  $3,41 \pm 0,04$ ,  $3,09 \pm 0,04$ ,  $3,02 \pm 0,04$ ,  $2,36 \pm 0,04$  und  $1,80 \pm 0,04$  Å gekennzeichnet ist.
4. Multimetalloxid nach einem der Ansprüche 1 bis 3, mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von 3 bis 250 m<sup>2</sup>/g.
5. Multimetalloxid nach einem der Ansprüche 1 bis 4, in dem M für Ce oder Mn steht.
6. Verwendung eines Multimetalloxids nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Herstellung von Präkatalysatoren und Katalysatoren für die Gasphasenpartialoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen.

7. Präkatalysator, der in einen Katalysatoren zur Gasphasenpartialoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen umwandelbar ist, bestehend aus einem inerten nicht-porösen Träger und wenigstens einer darauf aufgetragenen Schicht, die ein Multimetalloxid nach einem der Ansprüche 1 bis 5 umfasst.
8. Präkatalysator nach Anspruch 6, der 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Präkatalysators, Multimetalloxid enthält.
9. Präkatalysator nach Anspruch 7 oder 8, dessen inertes nicht-poröses Trägermaterial aus Steatit besteht.
10. Katalysator zur Gasphasenpartialoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen, bestehend aus einem inerten nicht-porösen Träger und wenigstens einer darauf aufgetragenen Schicht, die als katalytisch aktive Masse eine Silber-Vanadiumoxid-Bronze umfasst, die wenigstens ein aus der Gruppe Nb, Ce, W, Mn, Ta, Pd, Pt, Ru und/oder Rh ausgewähltes Metall M enthält und worin das Ag : V-Atomverhältnis 0,15 bis 0,95 und das M : V-Atomverhältnis 0,0005 bis 0,25 beträgt.
11. Katalysator nach Anspruch 10, wobei die Silber-Vanadium-Bronze Ce oder Mn enthält.
12. Katalysator nach Anspruch 10 oder 11 mit einer Schicht, deren katalytisch aktive Masse eine BET-Oberfläche von 2 bis 100 m<sup>2</sup>/g hat.
13. Katalysator nach einem der Ansprüche 10 bis 12, herstellbar aus einer Multimetalloxidmasse nach Anspruch 1 oder einem Präkatalysator nach Anspruch 7.
14. Verfahren zur Herstellung von Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden, bei dem man einen gasförmigen Strom, der einen aromatischen Kohlenwasserstoff und einen molekularen Sauerstoff enthaltendes Gas umfasst, bei erhöhter Temperatur mit einem Katalysator nach einem der Ansprüche 10 bis 13 in Kontakt bringt.
15. Verfahren nach Anspruch 14, bei dem man den Katalysator in situ aus einem Präkatalysator nach einem der Ansprüche 7 bis 9 erzeugt.
16. Verfahren nach Anspruch 14 oder 15, bei dem man das erhaltene Reaktionsgemisch oder eine Fraktion davon mit wenigstens einem weiteren Katalysator in

Kontakt bringt, dessen katalytisch aktive Masse Vanadiumpentoxid und Anatas enthält.

17. Verfahren nach Anspruch 16, bei dem man den gasförmigen Strom nacheinander über ein Bett eines stromaufwärts gelegenen Katalysators und ein Bett eines stromabwärts gelegenen Katalysators leitet, wobei das Bett des stromaufwärts gelegenen Katalysators einen Katalysator nach Anspruch 10 enthält und das Bett des stromabwärts gelegenen Katalysators wenigstens einen Katalysator enthält, dessen katalytisch aktive Masse Vanadiumpentoxid und Anatas enthält.
18. Verfahren nach Anspruch 17, bei dem die katalytisch aktive Masse des stromabwärts gelegenen Katalysators 1 bis 40 Gew.-% Vanadiumoxid, berechnet als  $V_2O_5$ , 60 bis 99 Gew.-% Titandioxid, berechnet als  $TiO_2$ , bis zu 1 Gew.-% einer Cäsiumverbindung, berechnet als Cs, bis zu 1 Gew.-% einer Phosphorverbindung, berechnet als P, und bis zu 10 Gew.-% Antimonoxid, berechnet als  $Sb_2O_3$ , enthält.
19. Verfahren nach Anspruch 18, bei dem das Bett des stromabwärts gelegenen Katalysators wenigstens zwei Lagen von Katalysatoren umfasst, deren katalytisch aktive Masse unterschiedlichen Cs-Gehalt aufweist, wobei der Cs-Gehalt in Strömungsrichtung des gasförmigen Stroms abnimmt.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 19, bei dem man als aromatischen Kohlenwasserstoff o-Xylol oder Naphthalin oder Mischungen aus o-Xylol und Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid oxidiert.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/008296

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C51/265 C07C51/31 B01J23/22 B01J23/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01/85337 A (BASF AG ; HIBST HARTMUT (DE); BAUER STEFAN (DE); DIETRICH ULF (DE); BE) 15 November 2001 (2001-11-15) cited in the application claims; examples	1-20
X	WO 00/27753 A (BASF AG ; HIBST HARTMUT (DE); BAUER STEFAN (DE); DIETRICH ULF (DE); HE) 18 May 2000 (2000-05-18) cited in the application claims; examples.	1-20
X	DE 197 05 326 A (BASF AG) 13 August 1998 (1998-08-13) examples 30,34,41,42 claim 1; table 2	1-5,7-13
	----- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 October 2004

Date of mailing of the international search report

29/10/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Holzwarth, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/008296

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 137 259 A (VAN GEEM PAUL C ET AL) 30 January 1979 (1979-01-30) comparative example C -----	1-6
X	HOLLES J H ET AL: "A substrate-versatile catalyst for the selective oxidation of light alkanes - I. Reactivity" JOURNAL OF CATALYSIS, ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN, US, vol. 218, no. 1, 19 March 2003 (2003-03-19), pages 42-53, XP004432693 ISSN: 0021-9517 catalyst Ag <sub>1.2</sub> V <sub>3</sub> Ce 0.1508+x: paragraph '03.3!; table 11 available online 19th March 2003 -----	1-6
A	EP 0 447 267 A (NIPPON CATALYTIC CHEM, IND) 18 September 1991 (1991-09-18) claim 1; table 1 -----	
A	EP 0 522 871 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 13 January 1993 (1993-01-13) examples 2, comparative-2, 4, comparative-4; table 1 claim 1 -----	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/008296

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 0185337	A	15-11-2001	DE	10022103 A1	15-11-2001
			AU	6387501 A	20-11-2001
			WO	0185337 A1	15-11-2001
WO 0027753	A	18-05-2000	DE	19851786 A1	11-05-2000
			AT	238240 T	15-05-2003
			AU	1381700 A	29-05-2000
			BR	9915227 A	31-07-2001
			CN	1325365 T	05-12-2001
			CZ	20011626 A3	12-09-2001
			DE	59905239 D1	28-05-2003
			WO	0027753 A1	18-05-2000
			EP	1137596 A1	04-10-2001
			ES	2198995 T3	01-02-2004
			HU	0104939 A2	29-04-2002
			ID	30386 A	29-11-2001
			JP	2002529351 T	10-09-2002
			NO	20012273 A	10-07-2001
			SI	1137596 T1	31-10-2003
			SK	5822001 A3	08-10-2001
DE 19705326	A	13-08-1998	DE	19705326 A1	13-08-1998
US 4137259	A	30-01-1979	NL	7607598 A	11-01-1978
			BE	856297 A2	30-12-1977
			CA	1095076 A1	03-02-1981
			DE	2730761 A1	12-01-1978
			FR	2357522 A1	03-02-1978
			GB	1522588 A	23-08-1978
			IT	1079757 B	13-05-1985
			JP	53009732 A	28-01-1978
EP 0447267	A	18-09-1991	AT	106278 T	15-06-1994
			AU	641987 B2	07-10-1993
			AU	7273291 A	19-09-1991
			BR	9101046 A	05-11-1991
			CN	1054726 A , B	25-09-1991
			DE	69102169 D1	07-07-1994
			DE	69102169 T2	20-10-1994
			EP	0447267 A1	18-09-1991
			ES	2054441 T3	01-08-1994
			JP	1998863 C	08-12-1995
			JP	4215843 A	06-08-1992
			JP	7029056 B	05-04-1995
			KR	9508197 B1	26-07-1995
			RU	2047351 C1	10-11-1995
			US	5169820 A	08-12-1992
EP 0522871	A	13-01-1993	AT	116870 T	15-01-1995
			BR	9202537 A	16-03-1993
			CN	1069263 A , B	24-02-1993
			DE	69201169 D1	23-02-1995
			DE	69201169 T2	18-05-1995
			EP	0522871 A1	13-01-1993
			ES	2066561 T3	01-03-1995
			JP	2654315 B2	17-09-1997
			JP	5239047 A	17-09-1993
			JP	3298609 B2	02-07-2002

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/008296

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
---	---------------------	----------------------------	---------------------

EP 0522871	A	JP 9192492 A	29-07-1997
		KR 9509710 B1	26-08-1995
		RU 2043784 C1	20-09-1995
		US 5235071 A	10-08-1993

---

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/008296

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C51/265 C07C51/31 B01J23/22 B01J23/50

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 01/85337 A (BASF AG ; HIBST HARTMUT (DE); BAUER STEFAN (DE); DIETRICH ULF (DE); BE) 15. November 2001 (2001-11-15) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele	1-20
X	WO 00/27753 A (BASF AG ; HIBST HARTMUT (DE); BAUER STEFAN (DE); DIETRICH ULF (DE); HE) 18. Mai 2000 (2000-05-18) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele	1-20
X	DE 197 05 326 A (BASF AG) 13. August 1998 (1998-08-13) Beispiele 30,34,41,42 Anspruch 1; Tabelle 2	1-5,7-13
	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. Oktober 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29/10/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Holzwarth, A

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/008296

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 137 259 A (VAN GEEM PAUL C ET AL) 30. Januar 1979 (1979-01-30) comparative example C -----	1-6
X	HOLLES J H ET AL: "A substrate-versatile catalyst for the selective oxidation of light alkanes - I. Reactivity" JOURNAL OF CATALYSIS, ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN, US, Bd. 218, Nr. 1, 19. März 2003 (2003-03-19), Seiten 42-53, XP004432693 ISSN: 0021-9517 catalyst Ag1.2V3Ce 0.1508+x: Absatz '03.3!; Tabelle 11 available online 19th March 2003 -----	1-6
A	EP 0 447 267 A (NIPPON CATALYTIC CHEM. IND) 18. September 1991 (1991-09-18) Anspruch 1; Tabelle 1 -----	
A	EP 0 522 871 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 13. Januar 1993 (1993-01-13) Beispiele 2, comparative-2, 4, comparative-4; Tabelle 1 Anspruch 1 -----	

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/008296

Im Recherchenbericht, angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0185337	A	15-11-2001	DE 10022103 A1	15-11-2001
			AU 6387501 A	20-11-2001
			WO 0185337 A1	15-11-2001
WO 0027753	A	18-05-2000	DE 19851786 A1	11-05-2000
			AT 238240 T	15-05-2003
			AU 1381700 A	29-05-2000
			BR 9915227 A	31-07-2001
			CN 1325365 T	05-12-2001
			CZ 20011626 A3	12-09-2001
			DE 59905239 D1	28-05-2003
			WO 0027753 A1	18-05-2000
			EP 1137596 A1	04-10-2001
			ES 2198995 T3	01-02-2004
			HU 0104939 A2	29-04-2002
			ID 30386 A	29-11-2001
			JP 2002529351 T	10-09-2002
			NO 20012273 A	10-07-2001
			SI 1137596 T1	31-10-2003
			SK 5822001 A3	08-10-2001
DE 19705326	A	13-08-1998	DE 19705326 A1	13-08-1998
US 4137259	A	30-01-1979	NL 7607598 A	11-01-1978
			BE 856297 A2	30-12-1977
			CA 1095076 A1	03-02-1981
			DE 2730761 A1	12-01-1978
			FR 2357522 A1	03-02-1978
			GB 1522588 A	23-08-1978
			IT 1079757 B	13-05-1985
			JP 53009732 A	28-01-1978
EP 0447267	A	18-09-1991	AT 106278 T	15-06-1994
			AU 641987 B2	07-10-1993
			AU 7273291 A	19-09-1991
			BR 9101046 A	05-11-1991
			CN 1054726 A ,B	25-09-1991
			DE 69102169 D1	07-07-1994
			DE 69102169 T2	20-10-1994
			EP 0447267 A1	18-09-1991
			ES 2054441 T3	01-08-1994
			JP 1998863 C	08-12-1995
			JP 4215843 A	06-08-1992
			JP 7029056 B	05-04-1995
			KR 9508197 B1	26-07-1995
			RU 2047351 C1	10-11-1995
			US 5169820 A	08-12-1992
EP 0522871	A	13-01-1993	AT 116870 T	15-01-1995
			BR 9202537 A	16-03-1993
			CN 1069263 A ,B	24-02-1993
			DE 69201169 D1	23-02-1995
			DE 69201169 T2	18-05-1995
			EP 0522871 A1	13-01-1993
			ES 2066561 T3	01-03-1995
			JP 2654315 B2	17-09-1997
			JP 5239047 A	17-09-1993
			JP 3298609 B2	02-07-2002

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/008296

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
--	-------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------

EP 0522871	A	JP 9192492 A	29-07-1997
		KR 9509710 B1	26-08-1995
		RU 2043784 C1	20-09-1995
		US 5235071 A	10-08-1993

---